

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05.11.2004

REC'D 23 DEC 2004

WIPO 記載されてPCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 5 6 8 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 5 6 8 8 5 ]

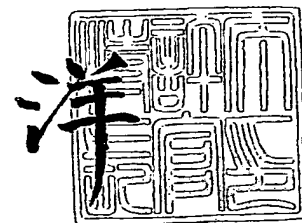
出   願   人            株 式 会 社 ト ク ヤ マ  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月    9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 3 5 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TTP0310161  
【提出日】 平成15年10月16日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 加藤 弘義  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 平中 晋吾  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 多賀 玄治  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003182  
    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
    【代表者】 中原 茂明  
    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3丁目 3番 1号 株式会社トクヤマ 知的財産  
                部 電話 03-3499-8946  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003584  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

平均粒径  $5 \mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウムよりなるセメント用凝結促進剤。

**【請求項 2】**

スラリーである請求項 1 記載のセメント用凝結促進剤。

**【請求項 3】**

セメント 1 0 0 重量部に対して、平均粒径  $5 \mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウムを 0 . 0 5 ~ 1 0 重量部となる割合で含有することを特徴とするセメント組成物。

**【請求項 4】**

セメントに対して平均粒径  $5 \mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウムをスラリーで添加することを特徴とするセメント組成物の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】セメント用凝結促進剤

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なセメント用凝結促進剤及びセメント組成物に関するものである。さらに詳しくは、平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下に調整された水酸化カルシウムからなるセメント用凝結促進剤及び該凝結促進剤を含有したセメント組成物を提供するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

モルタル、コンクリート等のセメント系水硬性組成物を使用した工事においては、施工性の確保、工期の短縮、養生設備の簡素化等の観点から、凝結硬化時間の制御が求められている。なかでも、工期短縮、養生設備の簡素化、寒冷地における施工性の確保等を目的とした凝結促進効果に対する要求が高まっており、高い凝結促進効果を有する凝結促進剤の開発が期待されている。

## 【0003】

従来から提案されている代表的な凝結促進剤としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ化合物が挙げられ、高い凝結促進効果が得られている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、これらの化合物を使用すると、硬化体中の塩化物量あるいはアルカリ量が増加し、鉄筋腐食あるいはアルカリ骨材反応といった硬化体の耐久性に悪影響を及ぼす現象の発生する可能性がたかまるため、硬化体の耐久性確保の観点からその用途が極めて限定され、実用例は非常に少ないのが現状である。

## 【0005】

現状では、上記の化合物以外に有用な凝結促進剤は実用化されておらず、高い凝結促進効果を有するとともに、硬化後の品質、特に耐久性に悪影響を及ぼさない凝結促進剤の開発が望まれている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を行ってきた。その結果、セメントの水と生成物の1種であり、従来、凝結促進剤として適用されることのなかった水酸化カルシウムを平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下に調整し、セメントに添加することにより、高い凝結促進効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

即ち、本発明は、平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウムよりなるセメント用凝結促進剤である。

## 【0008】

また、本発明は、上記粒子径を有する水酸化カルシウムを分散したスラリーの形態のセメント用凝結促進剤を提供する。

## 【0009】

更に、本発明は、平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下の水酸化カルシウムをセメント100重量部に対して0.05～10重量部となる割合で含有するセメント組成物を提供する。

## 【0010】

更にまた、上記セメント組成物の製造方法として、上記水酸化カルシウムをスラリーの形態で添加するセメント組成物の製造方法を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明のセメント用凝結促進剤は、優れた凝結促進効果を有すると共に、硬化後のセメ

ント硬化体の耐久性に悪影響を与える成分を含まないため、用途を限定することなく、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等のセメント系水硬性組成物の凝結促進剤として汎用的に使用可能なものであり、その工業的価値は極めて高いものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】

本発明において、凝結促進剤を構成する水酸化カルシウムは、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下に調整されることが重要である。かかる平均粒径は、より好適には $3\mu\text{m}$ 以下に、更に好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下に調整されることが望ましい。即ち、水酸化カルシウムは、平均粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下とすることによってその凝結促進効果が飛躍的に向上し、凝結促進剤として実用的な機能を発揮することができる。

【0014】

従来、水酸化カルシウムをセメントに添加することにより、セメントの凝結が促進される傾向があることは報告されている（窯業協会誌 第93巻4号 45～52頁 1985年）。しかし、かかる水酸化カルシウムはセメントとの混合粉碎されてセメントに配合されるものであり、その平均粒径は $10\mu\text{m}$ 程度の大きさに過ぎない。そのため、かかるセメント中の水酸化カルシウムは前記本発明の目的とする凝結促進剤としての機能を十分発揮することはできない。

【0015】

また、上記報告には、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウムを単独で、凝結促進剤として取り扱う思想は全く開示されていない。

【0016】

本発明において、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウムを得る方法は特に制限されないが、粉碎効率が高く、高度な粉碎が可能な湿式粉碎が推奨される。具体的には、ボールミル等に代表される粉碎機を使用して湿式粉碎する方法が挙げられる。上記湿式粉碎に使用する分散媒としては水が最も適当である。

【0017】

また、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウムを得る他の方法として、水溶媒中で石膏を水酸化アルカリと反応せしめ、水酸化カルシウムを微細沈殿として得る方法が挙げられる。かかる反応によれば、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウムを容易に得ることが可能である。

【0018】

具体的には、石膏として、平均粒径 $0.1\sim 500\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度に調整された石膏を使用することが好ましい。また、水酸化アルカリ水溶液は、工業的に入手可能なものが特に制限なく使用されるが、石膏との反応性等を勘案すると、 $0.1\sim 50$ 重量%、特に $5\sim 15$ 重量%の濃度を有するものが好ましい。一般には、 $30\sim 48\text{wt}\%$ 程度の濃度の水酸化アルカリ水溶液を水によって希釈することによって得ることができる。上記水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが代表的であるが、特に、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0019】

前記石膏と水酸化アルカリとを水中で反応させる方法は、該石膏と水酸化アルカリとの反応によって水酸化カルシウムの沈殿物を生成する態様が特に制限無く採用される。具体的には、攪拌機付きの反応槽内で混合する方法、配管内で混合機を使用して混合する方法、高圧プランジャーポンプで処理流体をノズルから噴射させ、さらに固定板にたたきつける方式の加圧ノズル式攪拌機等が挙げられる。

【0020】

また、石膏と水酸化アルカリとの割合は、石膏1モル部に対して、水酸化アルカリを $1.0\sim 1.5$ モル部、好ましくは、 $1.0\sim 1.1$ モル部となるように調整することが好ましい。また、接触時の温度は、 $10\sim 40^\circ\text{C}$ が好適である。更に、圧力は、常圧が好ま

しい。

#### 【0021】

上記反応時間は、水酸化アルカリの濃度、粉碎物の粒子径にもよるが、5～60分が好適であり、同一の反応液中において水酸化カルシウムの沈殿物を生成する。

#### 【0022】

本発明において、生成した水酸化カルシウムの沈殿物を回収する方法は、特に制限されない。例えば、液相部との分離は、ロータリースクリーン、ドラムフィルター、ディスクフィルター、ヌッチェフィルター、フィルタープレス、スクリュープレス、チューブプレス等のろ過器、スクリュードカンター、スクリーンデカンター等遠心分離機などを使用した方法が好ましい。また、水酸化カルシウムの沈殿物は十分水洗を行なうことが好ましい。

#### 【0023】

水酸化カルシウムの微細沈殿物を得る方法としては、上記の方法以外に、水溶媒中で塩化カルシウムと水酸化アルカリとを反応せしめる方法等が、特に制限なく使用できる。

#### 【0024】

本発明の凝結促進剤を構成する水酸化カルシウムは、その微細な粒径を実現するため、水を分散媒としたスラリーの形態で使用する事が好ましい。即ち、前述の方法で得られた水酸化カルシウムは、これを乾燥すると粒子の凝集が起り、平均粒径が $5\mu\text{m}$ を越えるおそれがある。従って、前記湿式粉碎して得られたスラリー、或いは上記反応によって得られたスラリーを乾燥することなく、そのまま凝結促進剤として使用する態様が好適である。

#### 【0025】

本発明の凝結促進剤は、セメントに添加してセメント組成物を構成するが、そのセメント組成物中の含有量は、セメント100重量部に対して0.05～10重量部、より好適には0.1～6重量部に調整されることが望ましい。0.05重量部以下では、十分な凝結促進効果が得られない。また、10重量部を超えると、所要の強度発現性が得られない場合がある。

#### 【0026】

本発明において、凝結促進剤の添加方法は特に制限されないが、前記スラリーの形態でセメントに添加する方法が好ましい。具体的には、セメントを水で混練してセメントペースト、モルタル及びコンクリートに代表されるセメント系水硬性組成物を調製する際にスラリーで添加する方法、すでに調整されたセメント系水硬性組成物に後からスラリーを添加する方法等が挙げられる。

#### 【0027】

本発明において、セメントは、一般的に使用されるものであれば、特に制限なく使用できる。例えば、JIS R 5210「ポルトランドセメント」に規定されているポルトランドセメント、JIS R 5211「高炉セメント」に規定されている高炉セメント、JIS R 5212「シリカセメント」に規定されているシリカセメント、JIS R 5213「フライアッシュセメント」に規定されているフライアッシュセメント等が使用できる。

#### 【0028】

中でも、ポルトランドセメントがより好適に使用される。また、上記セメントは、ブレン値が $2000\sim5000\text{cm}^2/\text{g}$ のものが好適に使用される。

#### 【0029】

本発明の凝結促進剤を、多量のカルシウムアルミネート類等のアルミニウム化合物と併用すると、凝結促進効果を阻害される恐れがあるため、該アルミニウム化合物の存在量は、セメント100重量部に対して5重量部以下に調整されることが望ましい。但し、セメントの組成として含有されているカルシウムアルミネート等の各種アルミニウム化合物は、ここでいうアルミニウム化合物の存在量には含まれない。

#### 【0030】

本発明の凝結促進剤は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、セメント分散剤、空気量調製剤、防錆剤、分離低減剤、増粘剤、収縮低減剤、膨張材、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石灰石微粉末、鉱物質微粉末等の公知の混和材料と同時に使用しても構わない。

#### 【実施例】

##### 【0031】

以下、実施例により本発明の構成及び効果を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### 【0032】

##### (1) 平均粒径の評価方法

分散媒体としてエタノールを使用し、レーザー回折式粒度分布測定器を用いて水酸化カルシウムの粒度分布を測定し、測定結果から体積平均径を算出し、これを平均粒径とした。

##### 【0033】

##### (2) 凝結時間の評価方法

凝結促進剤を添加したセメントペーストの凝結時間を、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に規定された方法により測定した。水酸化カルシウムはセメントの内割添加とした。

##### 【0034】

##### 実施例 1～4

水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた、平均粒径 4.4、2.5、1.1 及び 0.5  $\mu\text{m}$  の水酸化カルシウムを、スラリーの形態で、それぞれセメントの内割で 3.1 重量%となるように、セメント及びイオン交換水と練り混ぜてセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。尚、セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用した。結果を表 1 に示す。

##### 【0035】

##### 比較例 1

水酸化カルシウムを添加せず、他の条件は実施例 1 と同様にセメントペーストの凝結時間を測定した。結果を表 1 に示す。

##### 【0036】

##### 比較例 2～4

平均粒径 62.0、23.5 及び 6.5  $\mu\text{m}$  の水酸化カルシウムを使用し、他の条件は実施例 1 と同様にセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。結果を表 1 に示す。

##### 【0037】

##### 【表 1】

表 1

	Ca(OH) <sub>2</sub> の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 1	4.2	1 : 35	2 : 05
実施例 2	2.5	1 : 25	1 : 50
実施例 3	1.3	1 : 20	1 : 45
実施例 4	0.5	1 : 10	1 : 40
比較例 1	—	2 : 10	3 : 30
比較例 2	62.0	2 : 00	2 : 45
比較例 3	23.5	1 : 55	2 : 40
比較例 4	6.5	1 : 55	2 : 30

##### 【0038】

##### 実施例 5～7

水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の水酸化カルシウムを

スラリーの形態で、セメントの内割でそれぞれ 1.0、2.0 及び 4.0 重量%となるようにセメントに対して添加した以外は実施例 1 と同様の条件でセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。結果を表 2 に示す。

【0039】

【表 2】

表 2

	Ca(OH) <sub>2</sub> の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 5	1.0	1 : 35	2 : 05
実施例 6	2.0	1 : 20	1 : 50
実施例 7	4.0	1 : 05	1 : 35

【0040】

実施例 8

塩化カルシウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを混合して生成せしめた水酸化カルシウム微粉を水洗して得られた、平均粒径 3.8  $\mu$ m の水酸化カルシウムをスラリーの形態で、セメントの内割でそれぞれ 3.0 重量%となるようにセメントに対して添加した以外は実施例 1 と同様の条件でセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。結果を表 3 に示す。

【0041】

【表 3】

表 3

	Ca(OH) <sub>2</sub> の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 8	3.0	1 : 30	2 : 00



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水酸化カルシウムを主成分とし、高い凝結促進効果を有すると共に、硬化後の品質、特に耐久性に悪影響を及ぼさないセメント用凝結促進剤及びセメント組成物を提供する。

【解決手段】 平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下に調整された水酸化カルシウムからなるセメント用凝結促進剤及び該凝結促進剤をセメント 100 重量部に対して 0.05～10 重量部含有するセメント組成物である。上記水酸化カルシウムとして、カルシウム塩と水酸化アルカリとの反応によって生成する微細沈殿物を好適に使用することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 8 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ